

Kubikcentimeter des entwickelten Gases 2 pCt. Chlor, was eine Genauigkeit bis auf Zehntel-Procente zulässt.

Diese Art der Chlorkalkanalyse hat vor allen anderen Methoden den Vorzug, dass sie völlig unabhängig von irgend welcher Normalsubstanz oder Normallösung ist, und den Gehalt an activem Sauerstoff (resp. Chlor) direct und sichtbar angiebt; auch ist sie wohl schneller als jede andere bekannte Probe anzuführen. Dabei steht sie auch der genauesten der anderweitig bekannten Methoden, der Penot'schen, an Sicherheit und Schärfe nicht im mindesten nach, wie folgende Controlanalysen bezeugen.

2 ccm einer klaren Chlorkalklösung verbrauchten in drei ganz genau mit einander stimmenden Analysen nach der Penot'schen Methode immer 13.80 einer Lösung von Natriumarsenit, welche 13.86 einer Zehntel-Normallösung entsprachen. Dies bedeutet 0.04902 Chlor. 2 ccm entwickelten im Nitrometer, ebenfalls in drei Proben, jedesmal ganz scharf 17.70 ccm Gas von 16° und 720 mm (feucht); reducirt auf 0° und 760 mm und auf Trockenzustand = 15.50 ccm oder = 0.04909 Chlor.

Diese Versuche erweisen zugleich, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs in der geringen Menge der Zersetzungsflüssigkeit eine unmerklich kleine sein muss, also nicht in Anschlag genommen werden kann; ganz genau, wie sich dies für die Analyse des Braunsteins ergeben hatte (diese Berichte XVIII, 1874).

188. J. Traube: Ueber die innere Reibungsconstante und die specifische Zähigkeit organischer Flüssigkeiten und ihrer wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Geschichtliches und Theoretisches.

Seitdem durch die klassischen Untersuchungen von Poiseuille¹⁾ dem Gebiete der Reibungsconstanten von Flüssigkeiten eine feste Grundlage geschaffen wurde, ist dieses Gebiet nach den verschiedensten Richtungen hin bearbeitet worden.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, auf die diesbezüglichen Arbeiten hier näher einzugehen, nur sei darauf hingewiesen, dass bereits

¹⁾ Poiseuille, Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres. Ann. de Chim. et de Phys. III, T. VII, p. 50, 1843 und III, T. XXI, p. 76. 1848.

behufs Auffindung etwaiger Beziehungen der Constitution chemischer Verbindungen zu ihrer Zähigkeit, Flüssigkeiten der verschiedensten Art dem Studium jener Eigenschaft unterworfen wurden. Ich erinnere hier nur an die schönen Untersuchungen der Salz- und Säurelösungen von Sprung¹⁾, Slotte²⁾ und Wagner³⁾, desgleichen an die Untersuchungen organischer Flüssigkeiten von Rellstab⁴⁾, wie auch namentlich von Pribram und Handl⁵⁾. Diese letzteren umfangreichen Arbeiten haben insofern ihren Zweck nicht vollständig erfüllt, als sie bestimmte — praktisch verwerthbare — Beziehungen der Zähigkeit zur Constitution der Verbindungen kaum ergeben haben. Vielleicht durfte man hoffen, diesen Zweck besser zu erreichen, wenn anstatt der organischen Flüssigkeiten selbst Lösungen derselben insbesondere in Wasser auf ihre Zähigkeit hin dem Studium unterworfen wurden. Solcher Lösungen waren zwar bereits einige beim Beginne meiner Arbeit untersucht worden, so von Th. Graham⁶⁾ und später von Wijkander⁷⁾; da es sich jedoch bei diesen Forschern um wesentlich andere Ziele als um Constitutionsfragen handelte, so erschien hier die Ausführung einer grösseren Reihe von Untersuchungen wässriger Lösungen organischer Stoffe wünschenswerth zu sein.

Ich habe vorläufig meine Untersuchungen auf wässrige Lösungen der gewöhnlichen Alkohole und Fettsäuren beschränken müssen, hoffe aber binnen Kurzem weitere Reihen ins Bereich dieser Betrachtungen hineinziehen zu können. In Bezug auf die wässrigen Lösungen der ersten 3 Glieder der Alkohole sind während des Verlaufes meiner Arbeiten 2 Abhandlungen erschienen von Pagliani und Battelli⁸⁾, deren Erscheinen mir jedoch sehr willkommen sein musste, da jene Forscher bei Temperaturen von 0 und 10^o gearbeitet hatten, während meine Untersuchungen sich auf Temperaturen von 20 bis 60^o erstrecken.

Bei der Ausführung meiner Versuche habe ich mich des Ausflussverfahrens bedient.

Die Dimensionen meines Apparates waren derart, dass ich nicht die einfache Formel von Poiseuille, sondern die erweiterte Hagenbach'sche Gleichung benutzen musste.

1) Sprung, Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 159, S. 1.

2) Slotte, Wied. Ann. Bd. XIV, S. 13 und Bd. XX, S. 257.

3) J. Wagner, Wied. Ann. Bd. XVIII, S. 259.

4) Rellstab, Inaug.-Dissert. Bonn 1868.

5) Pribram und Handl, Wiener Sitzber. Bd. 78, S. 52, 1878; ib. Bd. 80, II, S. 17, 1879; ib. Bd. 84, II, S. 717.

6) Th. Graham, Ann. Chem. Pharm. Bd. 123 S. 90.

7) Wijkander, Lands Physiogr. Sällsk. Jubelskrift 22 pp. 1878. — Wied. Ann. Beibl. Bd. 3 S. 8.

8) Pagliani und Battelli, Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, Vol. XX, 1885.

Unter Anwendung der neueren Bezeichnungsweise lautet diese Formel:

$$\eta = \frac{\pi h \delta g r^4}{8 v l} t - \frac{v s}{2 \cdot \frac{10}{3} \pi l} \frac{1}{t}$$

Es bedeutet:

- η die innere Reibungsconstante der Flüssigkeit.
 - h die Höhe
 - δ die Dichte
 - l die Länge
 - r den Radius
 - v das in der Zeit t ausfliessende Flüssigkeitsvolumen.
 - g die Beschleunigung durch die Schwerkraft.
 - S das specifische Gewicht der Flüssigkeit.
- (der drückenden Wassersäule.
(der Capillarröhre.

Zu meinen Versuchen habe ich mich zweier verschiedener Capillaren bedienen müssen.

Die Dimensionen waren:

für Capillare I: $h = 154 \text{ cm}$, $\delta = 0.999 \text{ g cm}^{-3}$, $l = 12.35 \text{ cm}$,
 $r = 0.01697 \text{ cm}$, $v = 7.960 \text{ cm}^{-3}$, $g = 981.05 \text{ cm sec}^{-2}$.

für Capillare II: $l = 12.55 \text{ cm}$, $r = 0.01731 \text{ cm}$ (die übrigen Werthe wie bei I).

Danach erhalte ich bei Benutzung der Capillare I die Gleichung:

$$\eta = 0.000050002 t - 0.02035 \frac{s}{t}$$

bei Benutzung der Capillare II wird

$$\eta = 0.0000532684 - 0.02003 \frac{s}{t}$$

Die Formeln liefern die Reibungsconstante in den Einheiten gr , cm , sec .

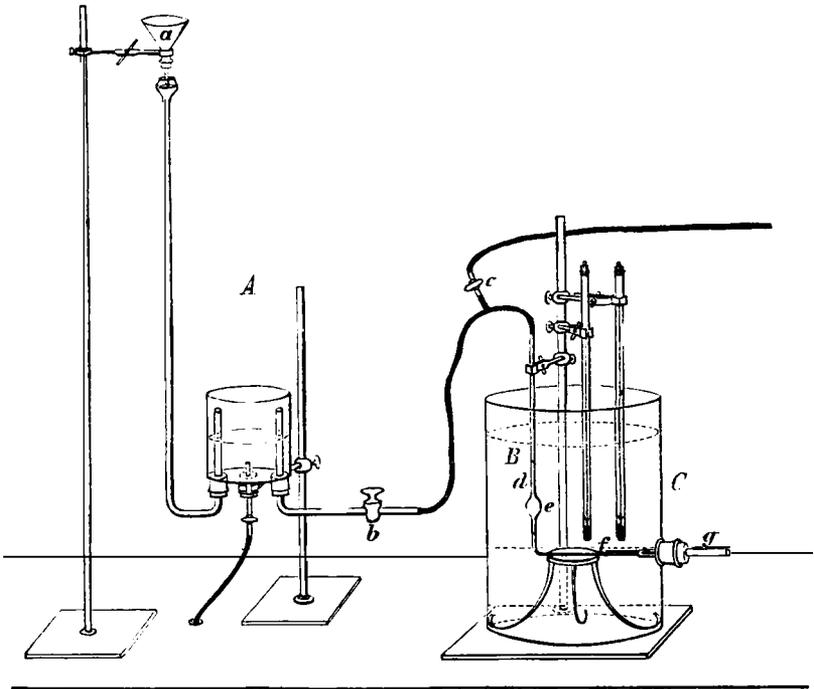
Dem Beispiele anderen folgend, hielt ich es für zweckmässig, ausser der Constanten η auch die sogenannte »specifische Zähigkeit« der Flüssigkeiten zu berechnen. Hierunter versteht man (die mit 100 multiplicirte) Zähigkeit einer Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur, dividirt durch die Zähigkeit des Wassers bei 0° . Man hat demnach den Ausdruck $Z = \frac{100 \eta}{\eta_0}$.

2. Beobachtungen.

Soweit die Bestimmung der Reibungsconstanten nach dem Ausflussverfahren stattfand, haben sich alle Beobachter mit Ausnahme von Pribram und Handl des mehr oder weniger modificirten Apparates von Poiseuille bedient.

Ich benutzte die in Figur 1 gezeichnete Modification jenes Apparates.

Fig. 1.



Der Druckapparat A war sehr zweckmässig dem von G. Wiedemann in Pogg. Ann. Bd. 99 beschriebenen entsprechend construiert. Das Niveau der 147 cm hohen Wassersäule wurde constant erhalten durch das aus der Flasche a zufließende Wasser. An Stelle des Berzeliani'schen Aussüßröhrchens war hier in dem einfach durchbohrten Kautschuckstopfen ein Stückchen Glasröhre angebracht, welches am unteren Ende eine 3eckige Kerbe enthielt.

Der durch den Hahn b mit dem Druckapparate und durch c mit einer Bunsen'schen Pumpe verbundene eigentliche Ausflussapparat B befand sich in dem als Wasserbad dienenden Klärgefässe C.

Der Ausflussapparat bestand aus der knieförmig gebogenen und bei e zu einer Kugel erweiterten Glasröhre d, der an dieselbe angeschmolzenen dünnwandigen Capillare f, und dem am anderen Ende der Capillare gleichfalls angeschmolzenen Glasröhrenstück g. An den beiden Enden der Kugel e waren 2 Marken angebracht, welche das Volumen v, dessen Ausflusszeit beobachtet wurde, einschlossen. Zwei

Normalthermometer, welche in unmittelbarer Nähe der Capillare befindlich waren, zeigten die Temperatur des Wasserbades an.

Dieser Apparat scheint mir vor einigen anderen mehr oder weniger abweichenden Constructionen desselben gewisse Vorzüge zu besitzen. Derselbe unterscheidet sich beispielsweise von dem von mehreren Forschern (Sprung, Stotte, Wagner) benutzten G. Wiedemann'schen Apparate wesentlich dadurch, dass Wiedemann nicht gleich mir die Flüssigkeit einfach in Luft abtropfen, sondern durch eine geeignete Vorrichtung dieselbe in Flüssigkeit ausfliessen lässt. Wiedemann wurde hierzu wahrscheinlich veranlasst durch gelegentliche Bemerkungen von Poiseuille und Hagen, nach welchen der Ausfluss in Luft nicht zu empfehlen sei, da der Gegendruck am Ende des Ausflussrohres leicht ungleichmässige Ausflussgeschwindigkeiten zur Folge haben könnte. Aus Versuchen von Rosenkranz¹⁾, welche ich bestätigt fand, folgt aber, dass jene Befürchtungen nicht gerechtfertigt waren. Jene Vorrichtung des Wiedemann'schen Apparates giebt nun Veranlassung dazu, die Füllung desselben von oben aus vorzunehmen. Dies sollte aber durchaus vermieden werden. Fast alle Beobachter klagen über häufige Verstopfungen oder Verengungen der Capillarröhre durch Festsetzen von Staubtheilchen, welches kaum, auch bei sorgfältigstem Filtriren der Flüssigkeit, auf die Dauer unterbleiben kann, wenn die Füllung von oben aus geschieht. Dagegen wird diese Gefahr auf ein Minimum reducirt, wenn man die Flüssigkeit mit Hülfe der Pumpe von unten aus in die Capillare hineinsaugt. Dieses schon von Graham empfohlene Verfahren erscheint mir unerlässlich, wofern man nicht gezwungen sein will, binnen kurzer Zeit neue Capillaren anzuwenden.

Der hauptsächlichste Vortheil aber, welchen mein Apparat bietet, besteht darin, dass in demselben durch einen einzigen Versuch gleichzeitig Reibungsconstante und Tropfengewicht und damit auch die Capillaritätsconstanten bestimmt werden können. In nächster Zeit werde ich eine besondere Abhandlung über die auf diesem Wege bestimmten Tropfengewichte folgen lassen.

Von den verschiedenen Momenten, welche bei Bestimmung der Reibungsconstanten in Betracht kommen, ist es namentlich der bedeutende Einfluss der Temperatur, welcher die sorgfältigste Berücksichtigung verdient. Meine Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 0, 10, 20 . . . 60° ausgeführt. Bei den Temperaturen unterhalb 30° war es leicht möglich, dieselben bis auf 0.1° constant zu erhalten. Bei höheren Temperaturen, namentlich bei 60°, könnten Temperaturfehler bis zu 0.5° stattfinden. Da aber hier der Einfluss der Tempe-

¹⁾ Rosenkranz, Wiedem. Ann. Bd. II, S. 388.

ratur auf die Reibungsconstante geringer ist als bei niederen Wärme-graden, so ist auch bei 60° der durch Temperaturschwankungen erzeugte Fehler sehr unbedeutend.

Auch der Herstellung der Concentrationen wurde grosse Sorgfalt gewidmet. Etwaige kleinere Fehler in den Angaben der höheren Concentrationen dürften meist auf den Umstand zurückgeführt werden, dass ich davon abgesehen habe und absehen durfte, die von mir gelösten Stoffe im Zustande absoluter Trockenheit zu verwenden. Der Bezug jener Stoffe aus der Kahlbaum'schen Fabrik bürgt schon an sich für einen hohen Grad der Reinheit. Fast in allen Fällen wurden jedoch die flüssigen Stoffe nochmals destillirt und stets durch specifisches Gewicht wie auch Siedepunkt auf den Grad der Reinheit geprüft. Ein absolutes Trocknen, welches, wie Perkin¹⁾ vor Kurzem gezeigt hat, oft mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, konnte ich mir ersparen, da die Concentration auf die Reibungsconstante von verhältnissmässig geringem Einfluss ist, und einige Zehntel Procent Wasser, wie dieselben einigen der von mir benutzten Stoffe wohl noch beigemischt waren, keine Veränderung jener Constanten erzeugen²⁾. Ein Vergleich der von mir bestimmten und veröffentlichten specifischen Gewichte mit denjenigen Perkin's, Brühl's und Anderer wird über den Grad der Trockenheit der von mir benutzten Substanzen entscheiden.

Obwohl zu den Bestimmungen der Reibungsconstanten nur eine angenäherte Kenntniss der specifischen Gewichte erforderlich gewesen wäre, so habe ich dennoch eine möglichst grosse Genauigkeit in den Bestimmungen derselben zu erreichen gesucht, weil für die hier in Frage kommenden Lösungen organischer Stoffe meist noch keine specifischen Gewichtsbestimmungen vorliegen. Die Bestimmungen geschahen bei 20° C. in einem mit Thermometer versehenen, ca. 30 ccm fassenden Pyknometer. Die Werthe wurden auf den luftleeren Raum reducirt. Etwaige Fehler von einigen Zehnteln der vierten Decimale dürften meist zurückgeführt werden auf die geringen Ungenauigkeiten in den Concentrationsangaben.

Das zu den Lösungen benutzte Wasser brauchte nicht ausgekocht zu werden, da aus den Versuchen von Rellstab folgt, dass sehr geringe Mengen gelöster Gase ohne Einfluss sind auf die Reibungsconstanten.

Das Volumen v meines Apparates war sehr genau mehrmals mittelst Quecksilber gemessen worden; desgleichen der Radius der Capillare³⁾, deren Durchschnitt sehr angenähert kreisförmig und sehr

¹⁾ W. M. Perkin, Journ. pr. Chem. Bd. 31, N. F. S. 581.

²⁾ Versuche ergaben beispielsweise keinen bemerkbaren Unterschied in den Reibungsconstanten von 98.7- und 99.6procentigem Alkohol!

³⁾ 4 Bestimmungen des Radius der Capillare I ergaben 0.1698, 0.1697, 0.1697 und 0.1696 mm.

gleichmässig gefunden war. Durch Druckschwankungen erzeugte Fehler waren bei dem von mir benutzten Druckapparate so gut als ausgeschlossen.

Jeder Versuch wurde wenigstens zweimal ausgeführt. Der Raumersparniss wegen werde ich nur die Mittelwerthe der beobachteten Ausflusszeiten veröffentlichen, doch sei bemerkt, dass nur in einigen wenigen Fällen Differenzen von mehr als 1 Secunde auf 100 stattfanden. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Constante des Wassers bestimmt, um zu prüfen, ob keine Verengung der Capillare eingetreten war.

Nur ausnahmsweise wurde dieselbe Flüssigkeit zu mehr als einem Versuche benutzt.

Zur Feststellung des von mir erreichten Genauigkeitsgrades mögen die folgenden Tabellen dienen, deren erstere die auf Capillare I und II bezüglichen, von mir bei den Temperaturen T° beobachteten Ausflusszeiten t für Wasser, die Mittelwerthe t' derselben enthält.

In Tabelle II und III finden sich die aus obigen Werthen t' berechneten Reibungsconstanten η und die Werthe der specifischen Zähigkeit; zum Vergleiche sind die von anderen Beobachtern erhaltenen Werthe daneben gestellt. Zur Berechnung von Z wurde η_0 für Wasser gleich 0.0182 gesetzt¹⁾.

W a s s e r.

T°	Capillare No.	t				t'
0°	I.	365	366	365	366	365.5
	II.	—	—	—	—	—
10°	I.	268	269	270	268	268.75
	II.	250.5	251.5	—	—	251
20°	I.	209	209	209	209	209
	II.	195	195	195	195	195
30°	I.	167	167	165	166	166.25
	II.	156	156	156	—	156
40°	I.	137	136	137	136	136.5
	II.	128	128.5	129	—	128.5
50°	I.	118	117	116	116	116.75
	II.	109.5	110	110.5	—	110
60°	I.	103	103	103	103	103
	II.	96	96	96	—	96

¹⁾ Hagen fand 0.01831, Meyer 0.1806, Pagliani und Battelli 0.01826 pCt.

T°	Poiseuille nach Hagenbach	Sprung	Slotte	Traube	
	η			η	η
0	0.018142	0.018136	0.01796 (0.2°)	0.01822	0.01826 ¹⁾
10°	13351	13271	1315	1336	1329
20°	10296	10214	1009	1035	1029
30°	08212	08186	0804	0819	0818
40°	06718	06725	0659	0668	0669
50°	—	05667	0554 (50.1°)	0566	0568
60°	—	—	0473 (60.2°)	0495	0490

T°	Poiseuille	Graham		Reilstab	Sprung	Wagner	Slotte	Traube	
	Z	Z	I. II.	Z	Z	Z	Z	Z	I. II.
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10°	73.5	73.6	72.9	73.5	73.2	—	73.1	73.4	73.0
20°	56.7	56.0	56.0	55.5	56.2	56.2	56.1	56.9	56.5
30°	45.2	44.7	45.0	45.0	45.2	44.6	44.7	45.0	45.0
40°	37.0	36.8	37.0	37.2	37.0	36.7	36.6	36.7	36.7
50°	30.8	31.1	31.0	31.2	31.3	31.7	30.8	31.1	31.2
60°	—	—	—	—	—	—	26.3	27.2	26.9

In den folgenden Tabellen sind sämtliche Resultate meiner Beobachtungen zusammengestellt.

In Col. I. finden sich die in 100 Theilen der wässrigen Lösung enthaltenen Gewichtstheile des gelösten Stoffes; s_{20} bezeichnet das auf Wasser von 4° bezogene spezifische Gewicht der Lösung, t_r , η_r und z_r bezeichnen die bei der Temperatur r beobachteten mittleren Ausflusszeiten, die entsprechenden Reibungsconstanten und spezifischen Zähigkeiten.

¹⁾ Dieser Werth wurde durch Interpolation aus mehreren Beobachtungen zwischen 0 und 2° erhalten.

Methylalkohol.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
	t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₃₀	η ₃₀	Z ₃₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₅₀	η ₅₀	Z ₅₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
10	0.9802	0.01338	73.5	213	0.01056	58.0	167	0.00823	45.2	140.5	0.00688	37.8	116.5	0.00565	31.0
20	0.9667	0.01639	90.1	249.5	0.01240	68.1	194	0.00960	52.7	160	0.00788	43.3	132	0.00645	35.4
30	0.9520	0.01829	100.5	277	0.01378	75.7	214.5	0.01064	58.5	175.5	0.00867	47.6	142.5	0.00699	38.4
35	0.9432	0.01876	103.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37.2 CH ₄ O + 3H ₂ O	0.9401	0.01890	103.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0.9350	0.01881	103.4	284.8	0.01417	77.9	220	0.01091	59.9	179	0.00884	48.6	146	0.00717	39.4
50	0.9164	0.01816	99.8	277	0.01378	75.7	216.25	0.01073	59.0	177	0.00875	48.1	148.5	0.00730	40.1
60	0.8953	0.01629	89.5	256	0.01273	69.9	202.5	0.01004	55.2	165.5	0.00817	44.9	139.5	0.00685	37.6
80	0.8477	0.01142	62.7	188.5	0.00933	51.3	156	0.00769	42.3	132.5	0.00650	35.7	114.75	0.00569	31.3
100	0.7931	0.00607	33.3	111	0.00541	29.7	96	0.00463	25.4	85	0.00406	22.3	76.4	0.00361	19.9

Aethylalkohol.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°			
	s ₂₀	t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₃₀	η ₃₀	Z ₃₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₅₀	η ₅₀	Z ₅₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
10	0.9822	314	0.01564	85.9	237.5	0.01179	64.8	184	0.00909	49.9	152	0.00747	41.0	127.5	0.00622	34.2
20	0.9690	440	0.02216	121.8	316	0.01574	86.5	235	0.01167	64.1	187	0.00924	50.8	152	0.00747	41.0
30	0.9544	544	0.02717	149.3	381	0.01900	104.4	278	0.01383	76.0	214	0.01061	58.3	172	0.00849	46.6
40	0.9355	589	0.02942	161.6	410	0.02045	112.4	300	0.01494	82.1	232	0.01152	63.3	184.5	0.00912	50.1
44	0.9270	590	0.02947	161.9	411	0.02051	112.7	302	0.01504	82.6	233	0.01157	63.6	185	0.00915	50.3
46	0.9227	585	0.02922	160.5	413	0.02061	113.2	303	0.01509	82.9	234	0.01162	63.8	185	0.00915	50.3
48	0.9173	582.5	0.02909	159.8	412	0.02056	113.0	304	0.01514	83.2	237	0.01177	64.7	186	0.00920	50.5
50	0.9143	583	0.02912	160.0	414.5	0.02068	113.6	307	0.01529	84.0	237.5	0.01180	64.8	185.5	0.00918	50.4
60	0.8913	539.5	0.02694	148.0	395	0.01970	108.2	295	0.01469	80.7	234	0.01162	63.8	185	0.00915	50.3
70	0.8666	477	0.02381	130.8	359	0.01790	98.3	274.5	0.01366	75.1	219.5	0.01089	59.8	175	0.00865	47.5
80	0.8424	408	0.02036	111.9	314.5	0.01567	86.1	246	0.01223	67.2	198	0.00981	53.9	162	0.00799	43.9
90	0.8174	329.5	0.01643	90.3	263.5	0.01311	72.0	211.5	0.01050	57.7	175	0.00866	47.6	145	0.00714	39.2
99.6	0.7906	253.5	0.01261	69.3	208.5	0.01035	56.9	174	0.00861	47.3	148	0.00729	40.1	127	0.00622	34.2

$C_2H_6O + 3H_2O$

Normaler Propylalkohol.
Capillarröhre II.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
	t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₃₀	η ₃₀	Z ₃₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₅₀	η ₅₀	Z ₅₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
	10	301	0.01597	87.7	230	0.01217	66.9	176	0.00926	50.9	146.5	0.00767	42.1	121.5	0.00631
30	516.5	0.02748	151.0	365	0.01939	106.5	268.5	0.01423	78.2	212.5	0.01123	61.7	169.5	0.00892	49.0
50	616	0.03278	180.1	439	0.02334	128.2	323.5	0.01718	94.4	252	0.01335	73.4	201	0.01062	58.4
52.6 C ₃ H ₈ O + 3H ₂ O	622	0.03310	181.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	622	0.03310	181.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	600	0.03193	175.4	438	0.02329	128.0	327.5	0.01739	95.5	255	0.01351	74.2	205	0.01083	59.5
100	466	0.02327	127.9	364.5	0.01818	99.9	288	0.01434	78.8	234.5	0.01166	64.1	191.5	0.00949	52.1

Isopropylalkohol.
Capillarröhre II.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
	s ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₃₀	η ₃₀	Z ₃₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₅₀	η ₅₀	Z ₅₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
10	0.9835	303.5	0.01610	88.5	0.01230	67.6	179	0.00942	51.8	146	0.50764	42.0	123	0.00639	35.1
30	0.9574	591	0.03145	172.8	0.02072	113.8	277.5	0.01471	80.8	213.5	0.01128	62.0	167	0.00878	48.2
50	—	717	0.08817	209.7	0.02558	140.5	340.5	0.01308	99.2	259	0.01373	75.4	199	0.01051	57.7
52.6 C ₃ H ₈ O + 3 H ₂ O	—	725	0.03859	212.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	—	722	0.03843	211.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0.8070*	478	0.02543	139.7	0.01978	103.2	269	0.01427	78.4	209	0.01105	60.7	167	0.00880	48.3

* Das spezifische Gewicht des von mir benutzen durch Destillation gereinigten und getrockneten Isopropylalkohols weicht beträchtlich ab von den Angaben Brühl's und Perkin's. Ich veröffentliche daher obige Werthe mit einigem Vorbehalt.

Normaler Butylalkohol.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s ₂₀	T = 20°		
		t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀
2	0.9955	228	0.01131	62.1
4	0.9927	247.5	0.01230	67.6
6	—	269	0.01398	73.5

Isobutylalkohol.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°			
	S ₂₀	t ₂₀	γ ₂₀	Z ₂₀	t ₃₀	γ ₃₀	Z ₃₀	t ₄₀	γ ₄₀	Z ₄₀	t ₅₀	γ ₅₀	Z ₅₀	t ₆₀	γ ₆₀	Z ₆₀
2	0.9949	226.5	0.01124	61.8	182	0.00899	49.4	147	0.00721	39.6	124	0.00604	33.2	107	0.00516	28.4
4	0.9922	246	1222	67.1	195.5	967	53.1	156	767	42.1	131.5	642	35.3	112	542	29.8
6	0.9895	268	1332	73.2	210	1040	57.1	165.5	815	44.8	138	675	37.1	117	568	31.2
8	0.9869	292	1453	79.8	225.5	1119	61.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0.8029	802	4008	220.2	597	2982	163.8	438	2186	120.1	333.5	1663	91.4	257	1279	70.3

Isoamylalkohol.
Capillarröhre II.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°			
	S ₂₀	t ₂₀	γ ₂₀	Z ₂₀	t ₃₀	γ ₃₀	Z ₃₀	t ₄₀	γ ₄₀	Z ₄₀	t ₅₀	γ ₅₀	Z ₅₀	t ₆₀	γ ₆₀	Z ₆₀
1	0.9967	203.5	0.01074	59.0	162	0.00851	46.8	133	0.00693	38.7	114	0.00590	32.4	99	0.00507	27.9
2	0.9951	212.5	1123	61.7	170	894	49.1	138	721	39.6	119	617	33.9	101	518	28.5
2.5	0.9946	217	1147	63.0	172.5	907	49.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0.8121	860	4579	251.6	638.5	3399	186.8	477	2537	139.4	365	1940	106.6	285	1612	88.6

Ameisensäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässrigen Säure	S ₂₀	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
10	1.0168	221.5	0.01098	60.1	148.5	0.00729	40.1	108.5	0.00523	28.7
30	1.0700	245	1216	66.8	164.5	809	44.5	123	597	32.8
50	1.1159	270.5	1344	73.8	186.5	920	50.5	139.5	681	37.4
100	1.2190	393	1959	107.6	260	1291	70.9	184.5	909	49.9

Essigsäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässrigen Säure	S ₂₀	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
10	1.0125	249	0.01237	68.0	163	0.00802	44.1	116.5	0.00565	31.0
30	1.0379	340.5	1696	93.2	212.5	1053	57.9	148.5	738	40.0
50	1.0576	438.5	2188	120.2	268.5	1335	73.4	184.5	911	50.1
70	1.0689	538	2686	147.6	326	1623	89.2	220.5	1093	60.1
77 C ₂ H ₃ O ₂ + H ₂ O	1.0704	557.5	2784	153.0	—	—	—	—	—	—
80	1.0705	557	2781	152.8	337	1679	92.3	229	1136	62.4
99.6	1.0535	292.5	1455	79.9	209	1035	56.9	162	0797	43.8

Propionsäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°				T = 40°				T = 60°			
	S ₂₀	t ₂₀		Z ₂₀	t ₄₀		η ₄₀	Z ₄₀	t ₆₀		η ₆₀	Z ₆₀
		η ₂₀	η ₂₀		η ₄₀	η ₄₀			η ₆₀	η ₆₀		
10	1.0075	266	0.01322	72.6	174	0.00858	47.1	127	0.00619	34.0		
30	1.0214	396.3	0.01977	108.6	239.5	0.01188	65.3	170.5	0.00840	46.2		
50	1.0267	521	0.02601	142.9	311.5	0.01552	85.3	209	0.01085	56.9		
100	0.9956	233	0.01156	63.5	132.5	0.00901	49.5	150	0.00736	40.4		

Normale Buttersäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°				T = 40°				T = 60°			
	S ₂₀	t ₂₀		Z ₂₀	t ₄₀		η ₄₀	Z ₄₀	t ₆₀		η ₆₀	Z ₆₀
		η ₂₀	η ₂₀		η ₄₀	η ₄₀			η ₆₀	η ₆₀		
10	1.0036	268	0.01332	73.2	172	0.00848	46.6	128.5	0.00626	34.4		
30	1.0047	454	0.02265	124.5	267	0.01327	72.9	182	0.00899	49.4		
50	1.0008	619.5	0.03095	170.1	358.3	0.01786	98.1	241.5	0.01199	65.9		
100	0.9624	325.7	0.01623	89.2	238.5	0.01184	65.1	184.5	0.00911	50.1		

Isobuttersäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°				T = 40°				T = 60°				
	s ₂₀	t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
5	1.0006	238	0.01181	64.9	156	0.00767	42.1	117	0.00568	31.2		0.00568	31.2
10	1.0035	291	0.01448	79.6	183.5	0.00907	49.8	132	0.00644	35.4		0.00644	35.4
15	1.0039	313	0.01558	85.6	195	0.00965	53.0	139.3	0.00682	37.5		0.00682	37.5
20	1.0037	357	0.01779	97.7	220.5	0.01094	60.1	155	0.00762	41.9		0.00762	41.9
100	0.9519	266.5	0.01326	72.9	202.7	0.01004	55.2	161.5	0.00796	43.7		0.00796	43.7

Isovaleriansäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	T = 20°				T = 40°				T = 60°				
	s ₂₀	t ₂₀	η ₂₀	Z ₂₀	t ₄₀	η ₄₀	Z ₄₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀	t ₆₀	η ₆₀	Z ₆₀
2	0.9987	223	0.01106	60.8	147.5	0.00724	39.8	117.5	0.00570	31.3		0.00570	31.3
4	0.9991	284	0.01161	63.8	151.0	0.00742	40.8	119.5	0.00581	31.9		0.00581	31.9
100	0.9318	483	0.02411	132.5	335.5	0.01672	91.9	248.5	0.01235	67.9		0.01235	67.9

3. Folgerungen.

Was zunächst die in den Tabellen veröffentlichten specifischen Gewichte anbetrifft, so sei darauf hingewiesen, dass die aus den Concentrationen und specifischen Gewichten construirten Curven für die Alkohole sehr angenähert zusammenfallen, während für die Säuren bei gleicher Concentration das specifische Gewicht wächst mit abnehmendem Molekulargewicht der Säure. Das specifische Gewicht der Ameisensäurelösungen wächst stets mit der Concentration, während Propionsäure und Buttersäurelösungen für eine gewisse mittlere Concentration gleich den Essigsäurelösungen ein Dichtemaximum zeigen. Bemerkenswerth ist die Curve der specifischen Gewichte der Buttersäure bez. Isobuttersäurelösungen. Hier ist das specifische Gewicht für die untersuchten Concentrationen stets nahezu gleich 1.

Bzüglich der in den Tabellen festgestellten Reibungsconstanten sind die veröffentlichten Werthe noch nicht zahlreich genug, um wesentliche Schlüsse über Constitutionsfragen ziehen zu können. Zu diesem Zwecke werden die Versuche fortgesetzt und auf weitere Reihen ausgedehnt werden.

Hier sei nur hingewiesen auf den eigenthümlichen Verlauf der aus den Reibungsconstanten und Concentrationen construirten Curven der untersuchten Säurelösungen.

Durch die Untersuchungen von Graham, Rellstab, Pribram und Handl wurde festgestellt, dass für die Säuren als solche die Reibungsconstanten zunächst abnehmen von der Ameisensäure zur Propionsäure, während dieselben von der Propionsäure zu den höheren Säuren wieder ansteigen. Diesem Verhalten entsprechend zeigen bei allen Temperaturen die aus den Concentrationen und Reibungsconstanten construirten Curven der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäurelösungen je einen Schnittpunkt, während die Curve der Buttersäure nur die Ameisensäurecurve schneidet. Doch ist Grund, anzunehmen, dass für höhere Temperaturen die Säurecurven einen regelmässigen Verlauf nehmen.

Wie bei den specifischen Gewichtscurven, so ist auch hier die Ameisensäurecurve die einzige, welche stets in nahezu gerader Richtung ansteigt. Erwähnt sei noch, dass die Isobuttersäure, als solche, geringere Zähigkeit besitzt, als die normale Buttersäure, dass aber ihre Lösungen sich durch grössere Zähigkeit auszeichnen. Ein gleiches Verhältniss besteht bei den niederen Temperaturen zwischen den Lösungen des normalen- und Isopropylalkohols.

Die veröffentlichten Werthe gestatten uns ferner der in neuerer Zeit wiederholt besprochenen Frage näher zu treten, ob zwischen Contraction und Zähigkeit jene einfache von Poiseuille und Graham angenommene Beziehung besteht, nach welcher bekanntlich Zähigkeits- und Contractionsmaximum für wässrige Lösungen der verschiedensten

Flüssigkeiten zusammenfallen. Allerdings mussten bereits beim Beginn meiner Arbeiten durch die neueren Versuche von Sprung über Salzlösungen und namentlich die Versuche von Wijkander an Essigsäurelösungen jene Beziehungen von Poiseuille und Graham als höchst zweifelhaft angesehen werden.

Es zeigte sich denn auch bei meinen Versuchen in der That, dass bei Temperaturen von etwa 20° das Zähigkeitsmaximum meist nahezu oder völlig zusammenfällt mit dem Maximum der Contraction. Dagegen findet für höhere Temperaturen stets eine Verschiebung des Zähigkeitsmaximums statt, welche mit einer gleichzeitigen Abflachung der Curve verbunden ist. Je höher die Temperatur ist, um so grösser ist die Concentration der Lösung, welche die grösste Zähigkeit besitzt. Da unzweifelhaft bei den hier in Frage kommenden Lösungen bei niederen Temperaturen Hydratverbindungen in den Lösungen enthalten sind¹ und ebenso gewiss das Hydratwasser die Reibungsconstanten erheblich beeinflusst (siehe Sprung), so würden meine obigen Beobachtungen mit den Graham'schen Annahmen sehr wohl in Einklang zu bringen sein, dadurch dass man die Abflachung der Curve und Verschiebung des Zähigkeitsmaximums bei höherer Temperatur auf Dissociationsvorgänge der bei niedrigen Wärmegraden bestehenden Hydrate zurückführt. Sollten aber jene Beziehungen aufrecht erhalten werden, so mussten voraussichtlich für Temperaturen, welche unterhalb 20° liegen, jene Concentrationen, bei welchen das Zähigkeitsmaximum stattfindet, constant bleiben. Hierüber Versuche anzustellen, blieb mir erspart, da mittlerweile die bereits erwähnten Arbeiten von Pagliani und Battelli erschienen sind, in welchen sehr exacte Bestimmungen der Reibungsconstanten von wässrigen Lösungen der Alkohole bei 0° und 10° ausgeführt wurden. Es folgt aus diesen Versuchen zweifellos eine Verschiebung des Zähigkeitsmaximums auch bei niedriger Temperatur; die der grössten Zähigkeit entsprechende Concentration nimmt ab mit Abnahme der Temperatur (siehe die Curventafeln). Da nach den Untersuchungen von Kopp²) und Mendelejeff³) die Concentration des Contractionsmaximums, wenigstens für Mischungen von Wasser und Athylalkohol, nicht mit der Temperatur veränderlich ist, so findet keine einfache Beziehung zwischen Contraction und Zähigkeit statt. Doch ist es mir sehr wahrscheinlich, dass jenes Zusammenfallen

¹) Ich erinnere hier unter Anderem an die bemerkenswerthen Beobachtungen von Alexejeff, nach welchen Wasser bei gewissen mittleren Temperaturen (ca. $40-70^{\circ}$) weit weniger Isobutyl und Isoamylalkohol löst als bei niederen oder höheren Temperaturen. Diese Beobachtungen sind nur erklärlich durch die Annahme von Hydratverbindungen.

²) Kopp, Pogg. Annalen Bd. 53, S. 356.

³) Mendelejeff, Pogg. Ann. Bd. 138, S. 121 und 251.

Fig. 1.

Methylalkohol.

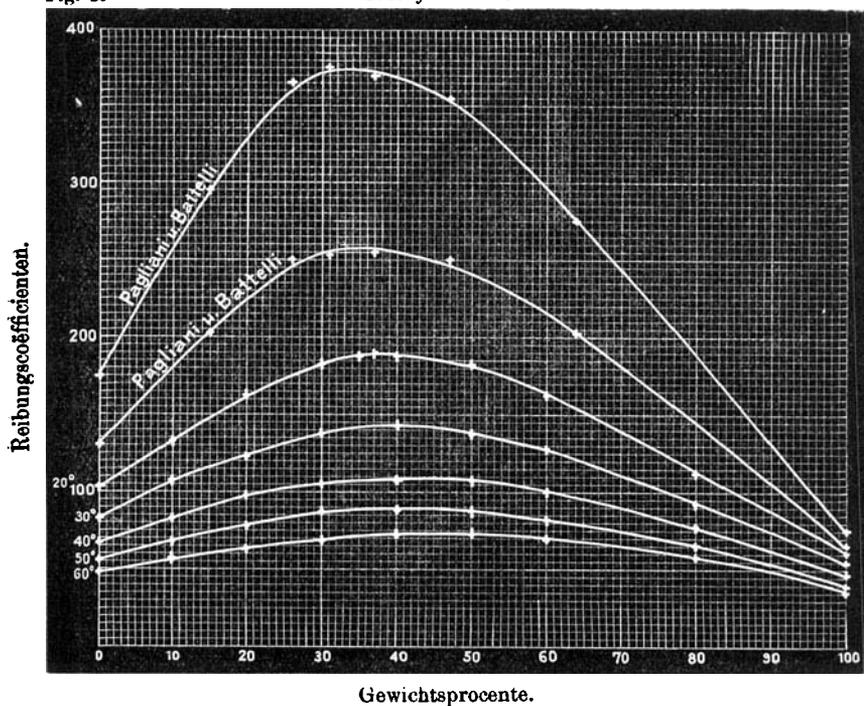


Fig. 2.

Aethylalkohol.

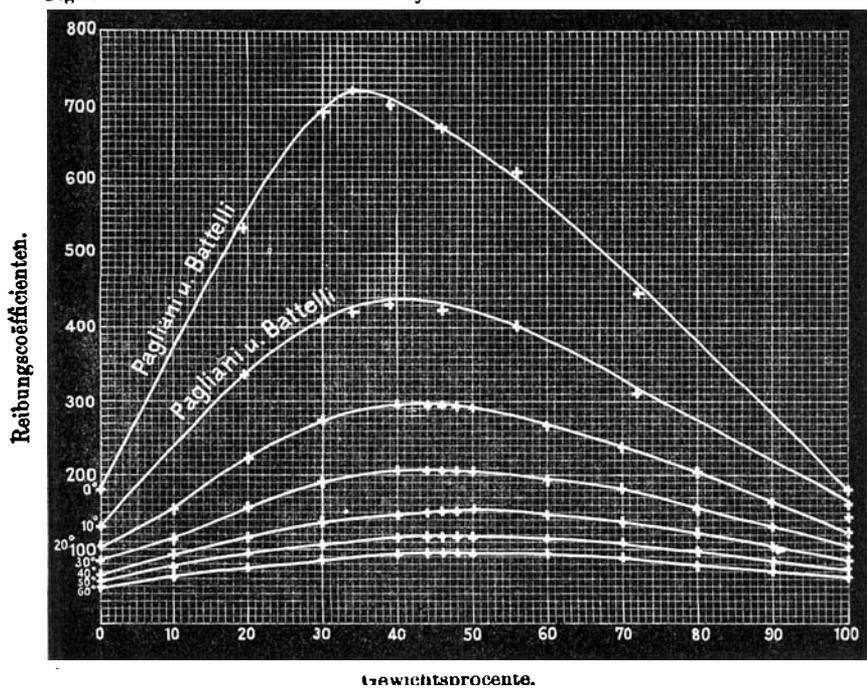
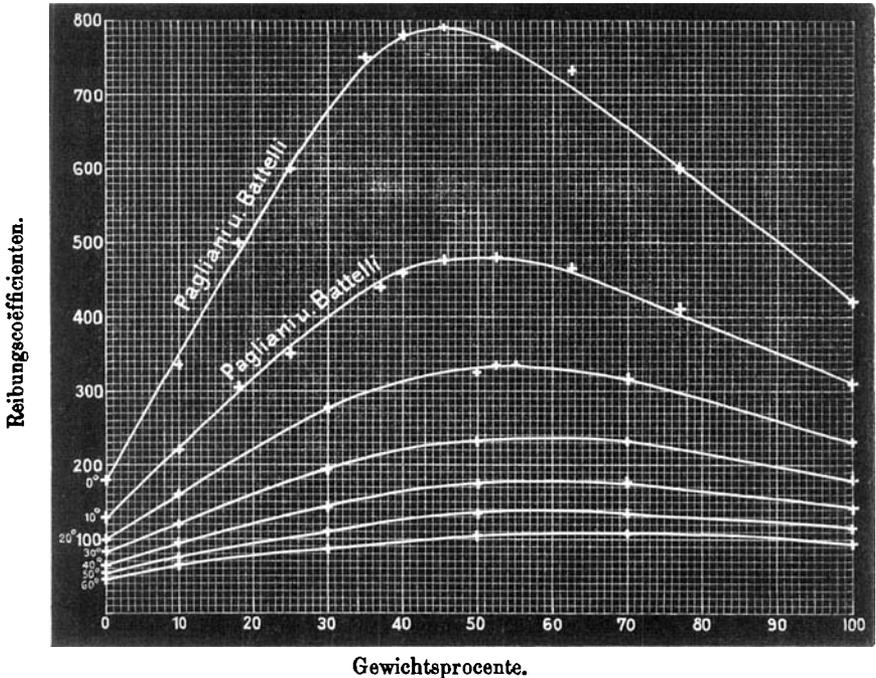


Fig. 3.

Propylalkohol.



der Maxima für gewisse Temperaturen nicht ganz zufällig ist, und dass gewisse nähere Beziehungen zwischen jenen beiden Eigenschaften bestehen.

Es möge mir hier noch gestattet sein, dem Bedenken Ausdruck zu geben, ob die nach dem Ausflussverfahren berechneten Werthe η auch mit Recht als die Constanten der inneren Reibung angesehen werden dürfen.

Zunächst nimmt man an, dass die Substanz der Röhre keinen Einfluss ausübt auf die Grösse des Werthes η . Diese Annahme steht im engsten Zusammenhange mit der bekannten Hypothese der [Wandschicht in capillaren Röhren, und ist scheinbar experimentell bestätigt worden durch Versuche Hagen's, welcher Ausflussbeobachtungen in messingnen Röhren angestellt hat, ohne dass sich die hier erhaltenen Ausflusszeiten von den in gläsernen Röhren von gleichen Dimensionen beobachteten unterschieden!). Dieser Schluss ist völlig demjenigen analog, welcher aus den Steighöhenbeobachtungen zwischen verticalen Platten aus verschiedenem Material fälschlich gezogen ist. Dieserhalb

) Siehe Hagenbach, Pogg. Ann. Bd. 46, S. 423; Bd. 109, S. 414.

auf meine jüngst erschienene kleine Abhandlung: Einfluss der Temperatur auf den capillaren Randwinkel¹⁾ verweisend, halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass die nach dem Ausflussverfahren berechnete Constante η einen Factor enthält, welcher von der Adhäsion der Flüssigkeit zur Wandung abhängig ist, welcher mit der Temperatur variiert, aber bei derselben Temperatur für dieselbe Flüssigkeit und verschiedene Wandungen constant oder nahezu constant ist.

Mir scheint ferner die Frage noch nicht definitiv entschieden, ob nicht in engen Capillaren — aus mehrfachen Gründen — das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ein wesentlich anderes ist, als unter gewöhnlichen Verhältnissen. Selbst aber wenn wir aus den bekannten, schönen Versuchen von Röntgen²⁾ und Schleiermacher³⁾ folgern wollen, dass die Aenderung der Dichte zu gering ist, als dass dieselbe auf dem Wege des Experiments noch nachgewiesen werden könnte, so bleibt es doch sehr fraglich, ob nicht geringe Aenderungen der Dichte grosse Aenderungen der Zähigkeit hervorrufen.

Schliesslich darf aber vor Allem nicht übersehen werden, dass die Wandschicht in capillaren Röhren für verschiedene Flüssigkeiten sicherlich verschieden stark ist. Ich verweise dieserhalb auf die Versuche von Bède⁴⁾. Wenn nun schon von einigen Forschern⁵⁾ die Dicke der Wandschicht für so beträchtlich gehalten wird, dass dieselbe bei der Bestimmung der Capillaritätsconstanten nicht unberücksichtigt bleiben darf, so bleibt zu bedenken, dass bei der Bestimmung der Reibungsconstanten nicht die erste, sondern die vierte Potenz des Röhrenradius in Betracht kommt. Es wäre selbst nicht unmöglich, dass die Berechnung der spezifischen Zähigkeiten verschiedener Flüssigkeiten bei Benutzung von Röhren verschiedener Weite Unterschiede ergibt, welche auf den Einfluss der Wandschicht zurückzuführen sind.

Anmerkung. Lässt man die aus Poiseuille's Apparaten ausfliessende Flüssigkeit von der kreisförmigen horizontalen Erdoberfläche einer knieförmig gebogenen und an der Ausflussmündung des Apparates befestigten Capillare abtropfen, so verhalten sich die Volumina der Tropfen wie die Steighöhen der betreffenden Flüssigkeiten in capillaren Röhren. Es ist nun die im Volumen v des Apparates enthaltene Tropfenzahl gleich der Ausflusszeit des Volumens v dividirt durch die Abtropfzeit des Tropfens. Für das Verhältniss obiger Tropfenzahlen

1) J. Traube, Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 31, S. 514.

2) Röntgen, Wiedem. Ann. Bd. 3, S. 321.

3) Schleiermacher, Wiedem. Ann. Bd. 8, S. 52.

4) Bède, Mémoires couronnés de Bruxelles T. XXX, 1861.

5) Siehe Volkmann, Wiedem. Ann. Bd. XVIII.

zweier Flüssigkeiten kann der reciproke Werth des Verhältnisses der Tropfenvolumina V_1 und V_2 , bzw. die Steighöhen h_1 und h_2 gesetzt werden, für die Ausflusszeiten sind die Reibungsconstanten η_1 und η_2 zu setzen. Bezeichnet τ_1 und τ_2 die Abtropfzeit, so ergibt sich die Gleichung:
$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{h_1}{h_2}.$$

Diese Gleichung verdient vielleicht einiges Interesse, sie sagt aus, dass die Abtropfzeiten proportional sind den Producten aus Reibungsconstanten und Steighöhe. Auch ist aus dieser Gleichung in Beziehung zu den von mir beobachteten Werthen leicht ersichtlich, dass keine einfache Beziehung zwischen Capillaritäts- und Reibungsconstanten besteht. Dagegen deutet obige Gleichung auf die schon aus anderen Gründen vorausgesehenen nahen Beziehungen hin, welche zwischen Reibungsconstanten, Diffusionscoëfficienten und Molekularvolumen bestehen müssen. Auch verdienen die Producte aus Reibungs- und Capillaritätsconstanten (d. h. die Abtropfzeiten) vielleicht als Constanten einige Beachtung.

Hannover. Analytisch-chemisches Laboratorium.

189. J. Traube: Methode zur Bestimmung des Fuselöls.

(Eingegangen am 12. April 1886; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vielfachen in neuester Zeit seitens der Behörden angeordneten Brantweinuntersuchungen haben mich veranlasst, die wesentlichsten der vorgeschlagenen und zumeist angewandten Untersuchungsmethoden einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Leider zeigte sich der nahezu gänzliche Mangel einer brauchbaren Methode und der hieraus hervorgehende Uebelstand, dass Methoden bei der Untersuchung der Brantweine eine Rolle spielen, welche als völlig werthlos zu bezeichnen sind und zu größtem Irrthümern Veranlassung geben können.

Hierher gehören namentlich die colorimetrischen Methoden, deren eine auf der Röthung bzw. Bräunung der Brantweine beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, die andere auf der Rothfärbung durch Anilin und Salzsäure beruht. Ich verweise auf meine demnächstige ausführlichere Mittheilung in einer der nächsten Nummern der Zeitschrift für Spiritusindustrie, wo ich auf jene Methoden näher eingehen